

PCT/JP00/06220

日本国特許庁 12.09.00  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JPO0/6220

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

10/088265

1999年 9月17日

REC'D 27 OCT 2000

WIPO PCT

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第263820号

出願人  
Applicant(s):

関西ペイント株式会社

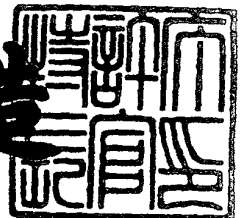
4

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083230

【書類名】 特許願

【整理番号】 9909040

【提出日】 平成11年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 井坂 尚志

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】 100080241

【弁理士】

【氏名又は名称】 安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】 100103311

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田嶋 平吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

---

【プルーフの要否】 要

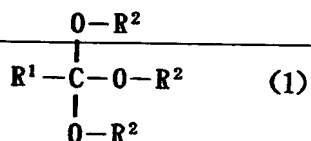
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリオルトエステル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記式 (1)

【化 1】



式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、3 個の  $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す、  
で示されるオルトエステル、

(B)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール化合物、及び

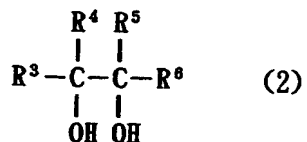
(C) 1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有する上記 (B) 以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル。

【請求項 2】 オルトエステル (A) が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリオルトエステル。

【請求項 3】 グリコール化合物 (B) が、下記式 (2)

【化 2】

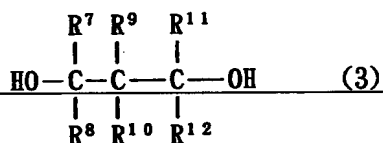


式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 7～24 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ で表される基の炭素原子数の合計は 0～

24 の範囲内にあり、また  $R^4$  及び  $R^5$  はこれらが直接結合する炭素原子と一緒に  
なって環状構造を形成していてもよい、

で示される  $\alpha$ -グリコール及び下記式 (3)

【化 3】



式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は同一又は異なって、それぞれ  
水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 7～24 のアラ  
ルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置  
換されてなる基を表し、かつ  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  で表され  
る基の炭素原子数の合計は 0～24 の範囲内にあり、また  $R^7$  及び  $R^9$ 、又は  
 $R^7$ 、 $R^9$  及び  $R^{11}$  は、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構  
造を形成していてもよい、

で示される  $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール化合物であ  
ることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリオルトエステル。

【請求項 4】 グリコール化合物 (B) が、エチレングリコール、1, 2-  
プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、  
2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオー  
ル、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオ  
ール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル  
-1, 3-ペンタンジオール及び 2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジ  
オールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1～3 のいずれか一項  
に記載のポリオルトエステル。

【請求項 5】 水酸基含有化合物 (C) が、分子量が 90～100, 000  
の範囲内にあり、かつ水酸基価が 20～1, 850 の範囲内にあるものであるこ  
とを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のポリオルトエステル。

【請求項 6】 水酸基含有化合物 (C) 中の水酸基が、オルトエステル (A  
) とグリコール化合物 (B) で構成される 5 員環又は 6 員環のオルトエステルに

よってブロックされてなることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のポリオルトエステル。

【請求項 7】 請求項 1 記載のオルトエステル (A) とグリコール化合物 (B) と水酸基含有化合物 (C) を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。

【請求項 8】 水酸基含有化合物 (C) 中の水酸基 1 当量に対して、オルトエステル (A) を 0.05 ～ 5 モルの範囲内、及びグリコール化合物 (B) を 0.05 ～ 5 モルの範囲内の割合で反応させることを特徴とする請求項 7 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルトエステル及びその製造方法に関し、さらに詳細には、低粘度で分子量制御が容易であり、かつ分子設計の自由度の高い新規なポリオルトエステル及びその製造方法に関する。

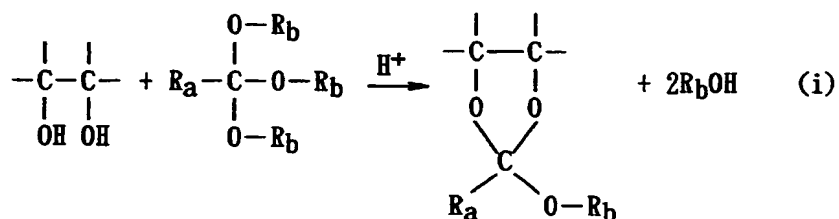
【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、オルトエステルは脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されている。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の存在下かつ室温のような温和な条件下で、例えば下記式 (i) で示すように反応して水酸基を保護する。

【0003】

【化 4】

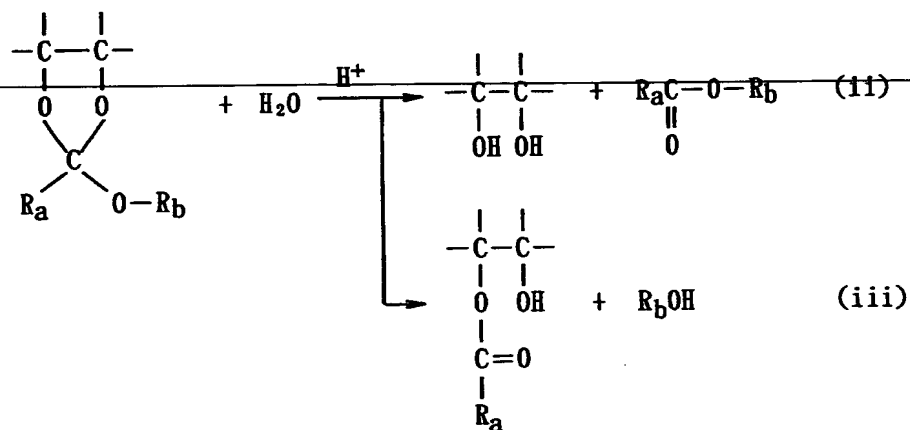


【0004】

保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式 (i i) 又は (i i i) に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。

【0 0 0 5】

【化 5】

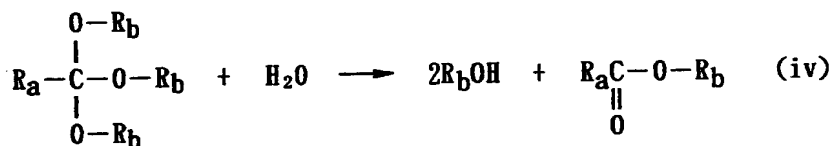


【0 0 0 6】

また、オルトエステルは一般に容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分子のエステルを生成する。

【0 0 0 7】

【化 6】



【0 0 0 8】

オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭 6 3 - 2 0 3 2 5 号公報にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平 5 - 5 0 2 4 6 5 号公報にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

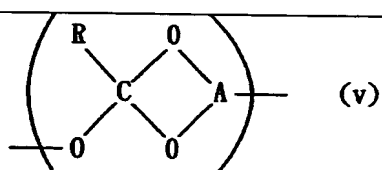
【0 0 0 9】

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式 (v) で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含

有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0 0 1 0】

【化 7】



【0 0 1 1】

また、特開昭 5 7 - 4 2 7 2 4 号公報には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてカプロラク톤を用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭 6 0 - 2 3 3 1 1 4 号公報には、ビスクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と靱性とのバランスに優れる架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又はトリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0 0 1 2】

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2 個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると 5 員環、6 員環又はビスクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

【0 0 1 3】

オルトエステルのアルコキシ基は、3 個ともアルコール交換反応させることが可能であり、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとすることができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3 次元化によりゲル化する。



## 【0014】

本発明の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを提供することである。

## 【0015】

本発明のもう1つの目的は、低粘度で分子量制御が容易である新規なポリオルトエステルを簡単に製造することができる工業的に有用な方法を提供することである。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

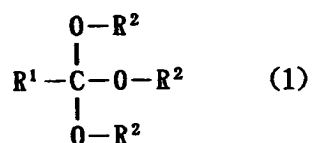
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、今回、特定のグリコール化合物、オルトエステル及び多価の水酸基含有化合物を反応させてポリオルトエステルとすることにより上記課題を解決することができることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0017】

すなわち、本発明は、(A) 下記式(1)

## 【0018】

## 【化8】



## 【0019】

式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、  
で示されるオルトエステル、

(B)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び

(C) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(B)以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステルを提供するものである。

【0020】

また、本発明は、上記オルトエステル（A）と上記グリコール化合物（B）と上記水酸基含有化合物（C）を、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法を提供するものである。

【0021】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明のポリオルトエステルは、以下において詳細に説明するオルトエステル（A）とグリコール化合物（B）と水酸基含有化合物（C）の反応生成物である。

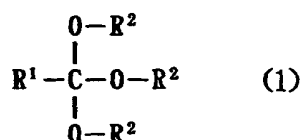
【0023】

オルトエステル（A）：

（A）成分であるオルトエステルは、下記式（1）

【0024】

【化9】



【0025】

式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$ は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数1～4のアルキル基を表す、  
で示される化合物である。

【0026】

上記式（1）において、 $\text{R}^1$ 又は $\text{R}^2$ によって表されうる炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル基などを挙げることがで

きる。

【0027】

オルトエステル (A) の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0028】

グリコール化合物 (B) :

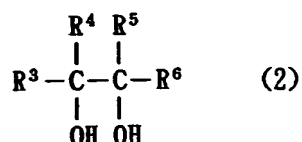
(B) 成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

【0029】

$\alpha$ -グリコールとしては、なかでも、下記式 (2)

【0030】

【化10】



【0031】

式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、  
で示される化合物を好適に使用することができる。

【0032】

上記式(2)において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうる炭素原子数1～24のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

## 【0033】

上記式(2)において $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

## 【0034】

上記式(2)において $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリアルオキシアルキル基などを挙げることができる。

## 【0035】

上記式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

## 【0036】

上記式(2)において、 $R^4$ と $R^5$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒になって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

## 【0037】

かくして、 $\alpha$ -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,2-ヘキサジオール、1,2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノア

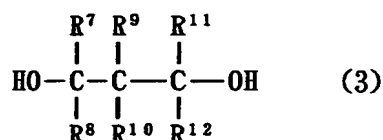
セテート（ $\alpha$ 体）、グリセリンモノステアレート（ $\alpha$ 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ $\alpha$ 体）；3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどを挙げることができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサングリコールが好適である。

【0038】

他方、 $\beta$ -グリコールとしては、なかでも、下記式（3）

【0039】

【化11】



【0040】

式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 及び $\text{R}^{12}$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、また $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^9$ 、又は $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$ 及び $\text{R}^{11}$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

【0041】

上記式（3）において $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 又は $\text{R}^{12}$ によって表されうる炭素原子数1～24のアルキル基としては、前記式（2）において $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 又は $\text{R}^6$ によって表されうるアルキル基として前述したものを同様に挙げることができる。

【0042】

上記式（3）において $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 又は $\text{R}^{12}$ によって表されうる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基

が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

#### 【0043】

上記式(3)において $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリアルオキシアルキル基などを挙げることができる。

#### 【0044】

上記式(3)において、 $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒に形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

#### 【0045】

上記式(3)における $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

#### 【0046】

かくして、 $\beta$ -グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタンジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート( $\beta$ 体)、グリセリンモノステアレート( $\beta$ 体)などの脂肪酸モノグリセリド( $\beta$ 体)などを挙げることができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メ

チル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好適である。

【0047】

(C) 水酸基含有化合物：

(C) 成分である水酸基含有化合物は、1分子中に2個以上の水酸基を有する上記グリコール化合物(B)以外の化合物である。

【0048】

水酸基含有化合物(C)としては、 $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を挙げることができる。

【0049】

$\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート[このものはヒドロキシビバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する]、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)-2, 2-プロパン、ビス(4-ヒドロキシヘキシル)メタン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネートジオール、ジエポキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

## 【 0 0 5 0 】

また、上記 3 個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グルコン酸、3 個以上の水酸基を含有するポリマー（3 個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等）などを挙げることができる。

## 【 0 0 5 1 】

水酸基含有化合物（C）としては、水酸基価が  $20 \sim 1850 \text{ mg KOH/g}$ 、特に  $40 \sim 1650 \text{ mg KOH/g}$  の範囲内にあるものが好適に使用することができる。

ポリオルトエステルの製造：

本発明のポリオルトエステルを製造するにあたり、オルトエステル（A）とグリコール化合物（B）と水酸基含有化合物（C）との配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物（C）中の水酸基 1 当量に対して、オルトエステル（A）の量が  $0.01 \sim 10$  モル、好ましくは  $0.05 \sim 5$  モル、さらに好ましくは  $0.1 \sim 2$  モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物（B）の量が  $0.01 \sim 10$  モル、好ましくは  $0.05 \sim 5$  モル、さらに好ましくは  $0.1 \sim 2$  モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

## 【 0 0 5 2 】

本発明のポリオルトエステルは、上記（A）、（B）及び（C）の 3 成分を縮合反応させることによって得ることができる、例えば、上記 3 成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温  $\sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $70 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で  $1 \sim 20$  時間程度加熱し縮合反応させることによって好適に製造することができる。

## 【 0 0 5 3 】



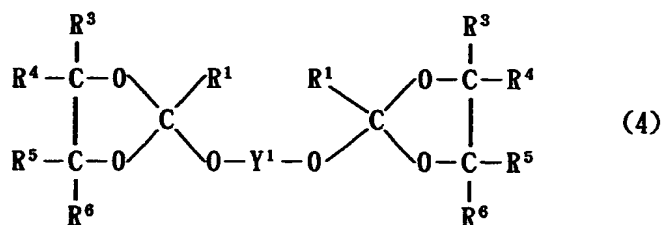
本発明において、オルトエステル（Ａ）のアルコキシ基は、グリコール化合物（Ｂ）及び水酸基含有化合物（Ｃ）のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル（Ａ）は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物（Ｂ）である $\alpha$ -グリコール又は $\beta$ -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物（Ｂ）は、３官能であるオルトエステル（Ａ）の２個の官能基（アルコキシ基）と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの１個のアルコキシ基は水酸基含有化合物（Ｃ）と反応する。かくして、本発明のポリオルトエステルの製造に際しては分子間の橋架けを伴わないため、得られるポリオルトエステルの分子量や粘度の増大を抑制することができる。他方、グリコール化合物（Ｂ）を存在させずに、オルトエステル（Ａ）と水酸基含有化合物（Ｃ）とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明は、オルトエステル（Ａ）と水酸基含有化合物（Ｃ）に、さらにグリコール化合物（Ｂ）を加えて反応させることにより、生成物の分子量や粘度の増大を抑制し、制御可能としたものである。

【００５４】

上記の如くして製造される本発明のポリオルトエステルは、例えば、前記式（１）のオルトエステルと、前記式（２）の $\alpha$ -グリコール及び１分子中に２個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式（４）

【００５５】

【化１２】



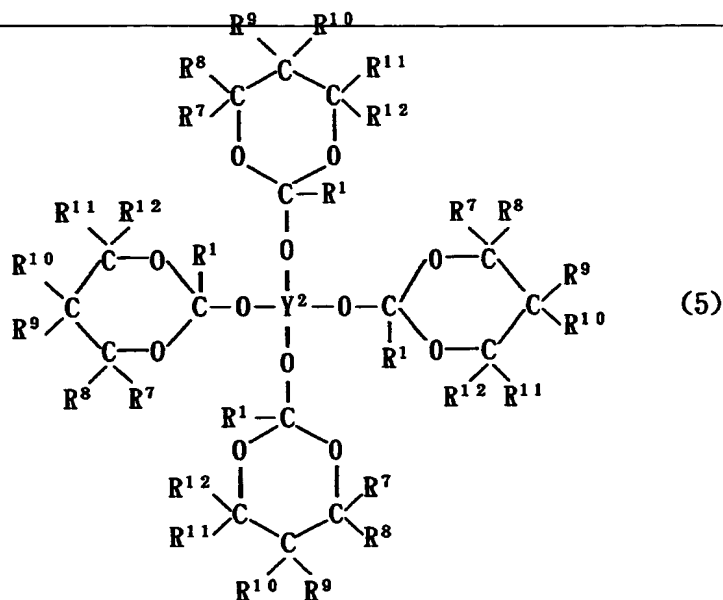
【００５６】

式中、 $Y^1$ は１分子中に２個の水酸基を有する化合物から該２個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は前記定義のとおりである

で示される構造を有することができ、また、前記式 (1) のオルトエステルと、  
前記式 (3) の  $\beta$ -グリコール及び 1 分子中に 4 個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式 (5)

【0057】

【化 1 3】



【0058】

式中、 $Y^2$ は 1 分子中に 4 個の水酸基を有する化合物から該 4 個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は前記定義のとおりである、

で示される構造を有することができる。

【0059】

本発明により提供されるポリオルトエステルは、塗料、インキ、接着剤などのバインダ、架橋剤、反応性希釈剤などとして使用することができる。また、加水分解性ポリマー、生分解性ポリマー、除法性薬剤などとして使用することもできる。

【0060】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下にお

いて、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

# 【0061】

## 製造例 1 ポリエステル溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1, 6-ヘキサンジオール 161 部、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン 351 部、トリメチロールプロパン 146 部、アジピン酸 114 部、ヘキサヒドロ無水フタル酸 300 部及びイソフタル酸 243 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め 170℃ から 230℃ へ 3 時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで 230℃ に 1 時間保持した。その後、キシレン 50 部を添加し、230℃ に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに 3 時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン 464 部を添加して、不揮発分約 69%、ガードナー粘度 (20℃) X のポリエステル溶液 (E-1) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、樹脂酸価 6.5 mg KOH/g、水酸基価 120 mg KOH/g、数平均分子量 1,800、重量平均分子量 5,200 であった。

# 【0062】

## 製造例 2 アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部、3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 600 部、イソブチルメタクリレート 636 部、2-エチルヘキシルアクリレート 552 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 612 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃ に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20℃) U<sup>+</sup> のアクリル樹脂溶液 (A-1) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、水酸基価 110 mg KOH/g、数平均分子量 1,900、重量平均分子量 4,300 であった。

# 【0063】

## 実施例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル 4 2 4 部、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール 6 4 0 部、ペンタエリスリトール 1 3 6 部及び 9 0 % ギ酸水溶液 4 部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約 8 5 °C に 1 時間保持した。その後、2 時間かけて 1 9 0 °C まで昇温して 3 6 5 部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステルを得た。得られたポリオルトエステルは、ガードナー粘度  $X^+$ 、重量平均分子量 1 5 4 0 であった。

【0 0 6 4】

実施例 2 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 3

実施例 1 において、配合する原料組成を下記表 1 に示すとおりとする以外は実施例 1 と同様に反応を行い、各ポリオルトエステルを得た。実施例 6 及び 7 においては、アルコール交換により生成するアルコールに加えて原料中に含まれる有機溶剤（キシレン）も一部留去した。実施例 6 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 7 4 % であり、実施例 7 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 6 8 % であった。

【0 0 6 5】

比較例 1 で得られたポリオルトエステルは、固形分約 1 0 0 % であり、結晶化した。比較例 2 及び比較例 3 においては、反応途中でゲル化を起した。

【0 0 6 6】

実施例 1 ~ 5 及び 8 ~ 1 2 で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約 1 0 0 % であった。なお、実施例 6 及び比較例 2 においては、酸触媒を配合していないが、ポリエステル溶液（E-1）における樹脂中のカルボキシル基が触媒として働く。

【0 0 6 7】

表 1 における（註）は、下記の意味を有する。

（注 1）プラクセル 3 0 5 : ダイセル化学工業（株）製、ポリカプロラクトンポリオール。

【0 0 6 8】

【表 1】

表 1

		実 施 例												比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(A) 成 分	オルトギ酸メチル	424					106			424	636	424	424	212	35	
	オルト酢酸エチル			480	480	480		120	360							40
	オルトギ酸エチル		592													
(B) 成 分	2-メチル-2-エチル-1,3-ジペンタジオール	640	640	640			160	160		320	160	640				
	ネオペンチルグリコール				416				312							
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール					584										
(C) 成 分	1, 2-ヘキサジオール												472			
	ペンタエリスリトール	136	136	136	136	136				68	136	136	136	136		
	ポリエスチル溶液(B-1)						668								668	
(C) 成 分	アクリル樹脂溶液(A-1)							850								850
	ブラケセル305 (注1)								550							
	トリメチロールプロパン									268	536					
酸 触媒	90%ギ酸水溶液	4	4	4	4	4		2	3	8	6		4	4		2
	p-トールエンスルホン酸											1				
回収	メタノール	365		360	366	342	91	92	267	362	523	341	360	130	16	22
	エタノール		539													
ポリオキシエチル	ガーブナー粘度	X <sup>+</sup>	W	M	G <sup>+</sup>	A1 <sup>+</sup>	Z	UV	S	OP	W	Y	T	結晶化	ゲル化	ゲル化
	重量平均分子量	1540	1420	1060	430	410	6950	5620	1640	1250	1600	1590	1270	-	-	-

【0069】

実施例 1 及び 11 で得られたポリオルトエステルとプラクセル (PLACCEL) 303 との重量平均分子量、水酸基価及び粘度を比較すると下記表 2 に示すとおりである。

【0070】

表 2 における (註) は、下記の意味を有する。

(註 2) プラクセル 303 : ダイセル化学工業 (株) 製、ポリカプロラクトンポリオール。

【0071】

【表 2】

表 2

	重量平均 分子量	水酸基価* (mgKOH/g)	粘度 (mPa・s)
製造例 1 のポリオルトエステル	1540	550	1350
製造例 2 のポリオルトエステル	1590	550	1420
プラクセル 303 (註 2)	610	540	1800

\* 水酸基価は、ポリオルトエステルについては、加水分解後の水酸基価 (水酸基が再生した後の水酸基価) を表す。

【0072】

実施例 2 ～ 5 及び実施例 8 ～ 10 及び 12 で得られたポリオルトエステルは、いずれも実施例 1 で得られたポリオルトエステルより低いガードナー粘度を有していることが表 1 から明らかである。

【0073】

実施例 6 で得られたポリオルトエステルは、固形分約 74 % であり、このものにキシレンを加えて固形分 69 % にしたときのガードナー粘度は V であって、実施例 6 で使用する固形分 69 % ポリエステル溶液 (E-1) の粘度 X より低粘度であった。

【0074】

また、実施例 7 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 68 % であり

、このものにキシレンを加えて固形分 6 3 %にしたときのガードナー粘度は○であって、実施例 7 で原料として使用する固形分 6 3 %ポリエステル溶液 (E - 1) の粘度  $U^+$  より低粘度であった。

【0 0 7 5】

【発明の効果】

本発明のポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、分子設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。本発明のポリオルトエステルは、ゲル化や著しい粘度上昇を伴うことなく製造することが可能であり、低粘度で分子量制御を容易に行うことができる。

【0 0 7 6】

本発明のポリオルトエステルは、縮合により生成するアルコールを留去できる通常のポリエステル樹脂製造装置と同様の装置にて製造することができるので、別段特殊な装置は必要なく、容易に製造できる点からも工業的に有用なものである。

【書類名】 要約書

---

【要約】

【課題】 分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易で新規なポリオルトエステルを提供する。

【解決手段】 (A) オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、(B)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(C) 1分子中に2個以上の水酸基を有する上記(B)以外の水酸基含有化合物を反応させてなることを特徴とするポリオルトエステル、ならびに上記オルトエステル(A)と上記グリコール化合物(B)と上記水酸基含有化合物(C)とを、酸触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とするポリオルトエステルの製造方法。

【選択図】 なし



認定・付加情報

特許出願の番号	平成 1 1 年 特許願 第 2 6 3 8 2 0 号
受付番号	5 9 9 0 0 9 0 5 8 6 4
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 1 年 9 月 2 1 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001409
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100060782
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 - 9 - 1 5 日本自転車会館内
【氏名又は名称】	小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】	100074217
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 - 9 - 1 5 日本自転車会館内 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】	100080241
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本自転車会館 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】	100103311
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 1 5 号 日本自転車会館
【氏名又は名称】	小田嶋 平吾

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

---

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社